

Docket No. 217351US0X

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Angela CARATI, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: METHOD FOR THE SEPARATION OF ZEOLITES



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

*Handwritten:*  
10-16-07

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

Italy

APPLICATION NUMBER

MI2000A 002772

MONTH/DAY/YEAR

December 21, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) \_\_\_\_\_
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

*Handwritten signature of Norman F. Oblon*

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124

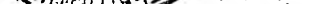
Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)



JC835 U.S. PTO  
10/014853  
12/14/01

*Ministero delle Attività Produttive*  
*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*  
*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*  
*Ufficio G2*



**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:**  **Invenzione Industriale**

N. MI2000 A 002772

*Si dichiara che l'unita' copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, il ..... **22 OTT. 2001**

~~IL DIRIGENTE~~

Gayo Pelandan

**Ing. Giorgio ROMANI**

IL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione ENI S.p.A.  
Residenza ROMA codice 00905811006  
2) Denominazione ENICHEM S.p.A.  
Residenza S. DONATO MILANESE-MI codice 09702540155

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome GENNARI MARCO E ALTRI cod fiscale 07862850151  
denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE SPA-BREVETTI E LICENZE  
via F. MARITANO n. 26 città S. DONATO MILANESE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via  n.  città  cap  (prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/ci/scl) COLB gruppo/sottogruppo

METODO DI SEPARAZIONE DI ZEOLITI

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA //

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) CARATI ANGELA 3) PEREGO CARLO  
2) PAZZUCONI GIANNINO 4) CAPELLAZZO OSCAR

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1) NESSUNA  
2)

SCIoglimento RISERVE

Data N° Protocollo

// //

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es

Doc 1) 2 PROV n. pag. 26  
Doc 2) 0 PROV n. tav. 00  
Doc 3) 3 RIS  
Doc 4) 1 RIS  
Doc 5) 0 RIS  
Doc 6) 0 RIS  
Doc 7) 0

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

XXXXXXXXXX

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

designazione inventore

documenti di priorità con traduzione in italiano

autorizzazione o atto di cessione

nominativo completo del richiedente

SCIoglimento RISERVE

Data N° Protocollo

// //

// //

confronta singole priorità

// //

8) attestati di versamento, totale lire 565.000. = (CINQUECENTO SESSANTACINQUEMILA)

obbligatorio

COMPILATO IL 18/12/2000

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) IL MANDATARIO DR. MARCO GENNARI

CONTINUA SI/NO SI

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI MILANO

codice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2000A 002772

Reg A

L'anno millesimo 2000 DUEMILA

il giorno VENTUNO

del mese di DICEMBRE

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 01

folgi aggiuntivi per la concessione del brevetto soprariportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

Enriches Davina



L'UFFICIALE ROGANTE  
M. CORTONESI

## A. RICHIEDENTE (I)

03 Denominazione ENITECNOLOGIE S.p.A.

N.G.  
SP.

Residenza S. DONATO MILANESE - MI

codice 07562850151

Denominazione

Residenza

codice

Denominazione

Residenza

codice

Denominazione

Residenza

codice

Denominazione

Residenza

codice

Denominazione

Residenza

codice

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

05 GIROTTI GIANNI

## F. PRIORITY

nazionalità e Organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

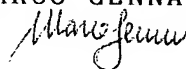
allegato  
S R

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I) IL MANDATARIO DR. MARCO GENNARI



SPAZIO RISERVATO ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI 2000 Acc 2772

REG. A

DATA DI DEPOSITO

21/12/2000

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

## D. TITOLO

METODO DI SEPARAZIONE DI ZEOLITI

## L. RIASSUNTO

E' oggetto della presente invenzione un procedimento per effettuare in modo semplice, veloce e poco costoso separazioni solido-liquido nel caso di zeoliti anche a cristalli piccoli. Questo procedimento, utile in particolare per il recupero di cristalli di zeolite in sospensione nelle acque di cristallizzazione, comprende trattare questa sospensione di cristalli con un acido o un suo precursore e sottoporre la miscela risultante a filtrazione o decantazione.

Secondo un particolare aspetto dell'invenzione la fase cristallina viene separata in miscela con ossidi che possono essere utilizzati come leganti. Detti ossidi possono essere generati dai reattivi della miscela reagente di preparazione della zeolite non trasformati in fase cristallina durante il trattamento idrotermale di sintesi, oppure possono essere aggiunti alla sospensione dei cristalli prima del trattamento di separazione, oppure ancora possono essere generati da precursori opportunamente aggiunti allo slurry di cristallizzazione.



## M. DISEGNO

METODO DI SEPARAZIONE DI ZEOLITI

Eni S.p.A. - Piazza E. Mattei 1 - Roma

Enichem S.p.A. - Piazza Boldrini 1 - S. Donato Mil.

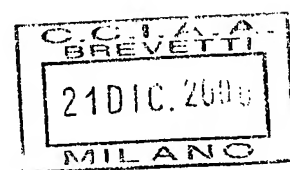
EniTecnologie S.p.A. - Via Maritano 26 - S. Donato Mil.

Descrizione

La presente invenzione si riferisce ad un metodo per processare zeoliti sintetiche, ossia per recuperare cristalli di zeolite, anche di dimensioni minori di 500 Å, da dispersioni solido/liquido che li contengono.

Le zeoliti sono utili come setacci molecolari e come catalizzatori in raffinaria e nell'industria chimica e petrolchimica. E' noto che le prestazioni catalitiche delle zeoliti sono correlate alla loro struttura cristallina e alla loro composizione. A parità di questi parametri, si possono tuttavia ottenere prestazioni molto diverse, in funzione della morfologia della fase cristallina. L'attività di un catalizzatore zeolitico aumenta al diminuire delle dimensioni dei cristalli: ciò probabilmente dipende da fattori diffusivi che influenzano la reattività o favoriscono la formazione di pesanti che sono la causa del fouling, ovvero dell'ostruzione dei pori della zeolite. E' ad esempio stato descritto in GB 1402981 l'aumento della stabilità di ZSM-5, caratterizzata da cristalliti di dimensioni 0,005-0.1µm, nella trasformazione di idrocarburi.

MI 2000A002772<sup>2</sup>



M

A.J.P.H. van der Pol et al., in Appl. Catal. A 92 (1992) 113, correlano la dimensione dei cristalli della zeolite con l'attività catalitica, nell'idrossilazione del fenolo con TS-1. EP 242960 descrive che utilizzando metallo-silicati a struttura zeolitica, caratterizzati da un'area superficiale esterna  $> 5\text{m}^2/\text{g}$  e da cristalliti  $< 0.5\ \mu\text{m}$ , si migliorano le rese a  $\epsilon$ -caprolattame nella trasposizione catalitica di Beckmann.

La formazione di cristalli di diverse dimensioni può essere ottenuta modulando opportunamente la composizione del gel di sintesi e le condizioni del trattamento idrotermale (F. Di Renzo, Catalysis Today, 41 (1998) 37). In generale l'ottenimento di zeoliti a piccole dimensioni dei cristalli viene perseguito con vie sintetiche tese a favorire il processo di nucleazione rispetto a quello di crescita dei cristalli.

La fase zeolitica non può però essere utilizzata tal quale come catalizzatore. Infatti se da un lato le piccole dimensioni dei cristalliti di zeolite favoriscono la diffusione intraparticellare dei reagenti e dei prodotti di reazione e permettono di ottenere buone prestazioni catalitiche, d'altra parte simili dimensioni non sono compatibili con le normali soluzioni reattoristiche industriali. Per ovviare a ciò si legano le zeoliti con opportuni leganti, scelti fra ossidi e

loro miscele ( ad esempio allumina, silice-allumina, silice) o clay ( ad esempio argille). I metodi di preparazione delle zeoliti legate devono essere tali da non provocare l'occlusione delle cavità zeolitiche che determinerebbe ovviamente una diminuzione di attività catalitica.

La possibilità di semplificare la preparazione complessiva del catalizzatore formato da fase attiva e legante è stata ad esempio descritta in EP 906784 e MI 99 0024538 per la preparazione di catalizzatori in sfere per applicazioni in reattori slurry o a letto fluido. Nei processi descritti viene evitata la fase di separazione della zeolite.

In altri casi, soprattutto quando sono necessari ulteriori trattamenti sulla fase zeolitica in polvere, come ad esempio nel caso in cui la zeolite debba essere utilizzata in forma di estruso in un reattore a letto fisso, la separazione della fase zeolitica dalle acque madri o dalle acque di lavaggio o dalle acque di un eventuale scambio ionico durante il processamento o la preparazione di un catalizzatore, non può essere evitata. La separazione della zeolite è, dal punto di vista industriale, un problema, soprattutto quando si opera con una zeolite a cristalli "piccoli" (agglomerati sub-micronici, soprattutto da 500 a 5000 Å; cristalli da 100-



500 Å), che non possono essere separati dal mezzo di sintesi con le tecniche usuali. I principali parametri che possono rendere critica la separazione della fase cristallina possono essere molteplici. Si possono ad esempio citare: la dimensione intrinseca dei cristalli e/o agglomerati, la loro omogeneità nelle dimensioni, la presenza di silice allo stato colloidale nelle acque madri, a seguito di una resa di cristallizzazione minore del 100% rispetto a  $\text{SiO}_2$ .

Le zeoliti a cristalli grossi possono essere separate da una fase liquida per filtrazione in tempi ragionevoli (ad esempio la soglia filtrante dichiarata per filtri a pressione, che dipende dalle tele utilizzate, può variare fra 5 e 300  $\mu\text{m}$ ), mentre questo non è sempre realizzabile per una zeolite a cristalli piccoli in quanto il solido o si impacca sul filtro in maniera tale da rendere troppo lento il passaggio del liquido attraverso il pannello da esso formato o attraversa il filtro senza essere trattenuto.

In questi casi si può ottenere la separazione solido-liquido mediante centrifugazione, ma questo metodo è lungo e costoso. Inoltre il pannello di solido separato dalla centrifuga, sebbene apparentemente compatto, dà fenomeni spiccati di tixotropia. Accade cioè che il



///

solido, sottoposto a manipolazione, assume i connotati di un liquido, con tutti gli inconvenienti del caso.

Esistono poi metodi basati sulla microfiltrazione dove vengono impiegate cartucce a membrana, come ad esempio quello descritto nel brevetto WO93/06917. In tutti i casi questi metodi richiedono l'impiego di apparecchiature apposite dedicate.

E' stato ora trovato un procedimento per poter effettuare in modo semplice, veloce e poco costoso separazioni solido-liquido nel caso di zeoliti anche a cristalli piccoli. Con questo nuovo metodo i cristalli di zeoliti, anche di dimensioni minori di 500 Å, possono essere isolati mediante una semplice decantazione o mediante una filtrazione che risulta realizzabile in tempi molto rapidi.

E' quindi oggetto della presente invenzione un processo per separare cristalli di zeolite da ambienti acquosi che li contengono in sospensione, che comprende:

- (a) trattare questa sospensione di cristalli con un acido fino ad un pH compreso tra 3 e 8;
- (b) sottoporre la miscela risultante a filtrazione o decantazione per isolare i cristalli.

In particolare questo procedimento si applica ai cristalli di zeolite in sospensione nelle acque madri di cristallizzazione e, mediante modificazione della

composizione della miscela, permette di separare la fase zeolitica dalle acque madri mediante filtrazione o decantazione.

E' quindi un particolare aspetto della presente invenzione un processo per il recupero di cristalli di zeolite in sospensione nelle acque di cristallizzazione che comprende:

- (a) trattare questa sospensione di cristalli con un acido fino ad un pH compreso tra 3 e 8;
- (b) sottoporre la miscela risultante a filtrazione o decantazione per isolare i cristalli.

Per il processo della presente invenzione possono essere utilizzati acidi di tipo Broensted o Lewis, organici o inorganici. Acidi che possono essere ben utilizzati sono acido acetico, acido cloridrico, acido nitrico, acido formico, acido propionico e acido ossalico. Preferibilmente il pH dello stadio (a) è compreso tra 3 e 6. Gli acidi vengono utilizzati in soluzioni acquosa di concentrazione compresa tra 0.05 e 10 N.

Tutte le zeoliti ben si prestano ad essere separate dalle acque madri di cristallizzazione secondo il metodo della presente invenzione. A titolo di esempio zeoliti a pori piccoli che possono essere separate secondo il metodo della presente invenzione sono ANA, CHA, ERI, GIS, LEV, LTA, MTN, PHI, RHO, SOD; zeoliti a pori medi possono

essere EUO, FER, MFI, MEL, MTT, TON, MFS, NES; zeoliti a pori larghi possono essere BEA, FAU; MTW, MOR, OFF, MAZ, LTL, GME, EMT; zeoliti a pori ultralarghi possono essere CFI e DON.

E' un ulteriore particolare aspetto della presente invenzione che la fase cristallina venga separata in miscela con ossidi che possono essere utilizzati come leganti nei seguenti trattamenti di estrusione.

Detti ossidi possono essere generati dai reattivi della miscela reagente di preparazione della zeolite non trasformati in fase cristallina durante il trattamento idrotermale di sintesi, oppure possono essere aggiunti alla sospensione dei cristalli prima del trattamento di separazione, oppure ancora possono essere generati da precursori opportunamente aggiunti allo slurry di cristallizzazione.

Nel primo caso il metodo presenta l'ulteriore vantaggio di sfruttare in modo quantitativo le fonti di silice, allumina e/o di altri ossidi metallici utilizzate in fase di preparazione della miscela reagente.

Nel secondo caso si opera addizionando alla sospensione di zeolite nelle acque madri anche una sospensione acquosa contenente un clay, un ossido di silicio, una silice-allumina o un'allumina (ad esempio bohemite).

---

[Handwritten signature]

Nel terzo caso si addizionano alla sospensione di cristalli di zeolite nelle acque madri precursori di silice, silice-allumina, allumina, quali ad esempio alluminio acetilacetato, alchilalluminati e/o alchilsilicati, che per aggiunta dell'acido in accordo con la presente invenzione daranno luogo ad una rapida aggregazione delle fasi colloidali formate e la precipitazione degli ossidi corrispondenti. Secondo un particolare aspetto della presente invenzione l'acido nello stadio (a) può essere aggiunto mediante un precursore in grado di generare per idrolisi contemporaneamente sia l'acido che un ossido adatto ad essere utilizzato come legante. Precursori adatti a questo scopo possono essere  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ , acido silicico, alogenuri di silicio o alluminio,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ .



La quantità di ossidi copresenti con la zeolite che si isolano al termine del processo di separazione in accordo con i particolari aspetti sopra descritti della presente invenzione può variare dall'1 al 50% in peso rispetto alla zeolite.

Dopo il trattamento con acido fino a pH compreso tra 3 e 8, ed eventuale aggiunta di ossidi leganti, o loro precursori, si può aggiungere alla miscela acqua demineralizzata, agitare, lasciare sedimentare e separare il liquido surnatante. Si riesce così a compiere

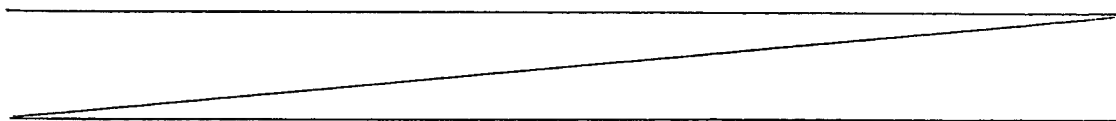
Mey

separazioni solido-liquido per decantazione, in maniera molto semplice e senza far ricorso a particolari attrezzature.

Secondo un'altra possibilità, le stesse separazioni, invece che per decantazione possono essere condotte per filtrazione.

Un ulteriore vantaggio del metodo descritto consiste nel fatto che il trattamento acido permette in un solo passaggio anche un parziale scambio in forma acida della zeolite. In questa fase si può infatti ottenere la zeolite in forma parzialmente acida, lasciando un tempo di contatto sufficiente per fare avvenire lo scambio ionico tra lo ione  $H^+$  e il metallo alcalino o alcalino-terroso presente nella zeolite. L'entità dello scambio è funzione della accessibilità dei siti di scambio cationico; ad esempio per zeoliti a pori larghi è almeno del 30%.

Ciò permette una significativa riduzione delle operazioni unitarie richieste per il processamento delle zeoliti, intendendo per processamento il lavaggio di una zeolite per purificarla dalle acque madri di cristallizzazione e tutte le operazioni che seguono questa per ricavarne catalizzatori, come ad esempio gli scambi ionici.



*[Handwritten signature]*

Operando secondo l'arte nota il processamento di una zeolite per ottenere la sua forma acida o ammonica prevede le seguenti operazioni:

1. Separazione della fase cristallina solida dallo slurry di cristallizzazione mediante filtrazione o centrifugazione;
2. Lavaggio per ridispersione in acqua;
3. Separazione della zeolite mediante filtrazione o centrifugazione;
4. Essiccazione;
5. Calcinazione per rimuovere il templane organico (es. ione alchilammonio quaternario);
6. Scambio in soluzione acquosa contenente un acido o un sale d'ammonio;
7. Separazione della zeolite mediante filtrazione o centrifugazione, accompagnate da lavaggio per rimuovere l'eccesso di acido o di sale ammonico e i corrispondenti prodotti di scambio;
8. Essiccazione;
9. Calcinazione per rimuovere lo ione ammonio, quando lo scambio è stato condotto con un sale di ammonio e si vuole ottenere la forma acida.

Le operazioni 6 e 7 sono normalmente ripetute in funzione del livello di scambio desiderato. Per valori di metallo

---

MM

alcalino residuo inferiori a 150 ppm normalmente si ripetono almeno due volte.

Operando secondo il metodo della presente invenzione la sequenza delle operazioni di processamento per ottenere la zeolite in forma ammoniacale o acida diventa:

(a) trattare la sospensione di cristalli di zeolite nelle acque madri di cristallizzazione che li contengono con una soluzione acquosa di acido fino ad un pH compreso tra 3 e 8;

(b) sottoporre la miscela risultante a decantazione o filtrazione per separare i cristalli di zeolite;

(c) essiccare;

(d) calcinare per rimuovere il templante;

(e) scambiare in soluzione acquosa contenente un acido o un sale d'ammonio;

(f) separare la zeolite mediante filtrazione o decantazione, accompagnati da lavaggio per rimuovere l'eccesso di acido o di sale ammonico e i corrispondenti prodotti di scambio;

(g) essiccare;

(h) calcinare per rimuovere lo ione ammonio, quando lo scambio è stato condotto con un sale di ammonio e si vuole ottenere la forma acida.

I cristalli di zeolite separati al punto (b) non richiedono ulteriori lavaggi.



11/11

Grazie al contributo di scambio della fase (a), una sola esecuzione degli stadi (e) e (f) garantisce valori di metallo alcalino o alcalino-terroso residuo inferiori a 150 ppm.

Operando secondo il metodo della presente invenzione le operazioni di separazione sono in minor numero e risultano più veloci, in quanto il trattamento acido effettuato rende più veloci sia la filtrazione dei cristalli di zeolite dalla sospensione nelle acque madri, sia le filtrazioni successive a seguito di lavaggi o trattamenti di scambio ionico.

Nel caso particolare in cui le zeoliti siano caratterizzate da sistemi tridimensionali di pori larghi o ultralarghi, come ad esempio BEA, FAU, MOR, lo schema di processamento risulta ulteriormente semplificato:

- (a) trattare la sospensione di cristalli di zeolite nelle acque madri di cristallizzazione che li contengono con un acido fino ad un pH compreso tra 3 e 8;
- (b) sottoporre la miscela risultante a decantazione o filtrazione per separare i cristalli di zeolite;
- (c) scambiare la zeolite con una soluzione acquosa contenente un acido o un sale d'ammonio (la fase di calcinazione per rimuovere il templante organico non risulta necessaria);

MEV

(d) separare la zeolite mediante filtrazione o decantazione;

(e) essiccare;

(f) calcinare per rimuovere il template residuo e l'ione ammonio, quando lo scambio è stato condotto con un sale di ammonio.

I cristalli di zeolite ottenuti secondo uno dei due schemi sopra riportati possono essere successivamente sottoposti ad estrusione, previa aggiunta di un opportuno legante, per ottenere catalizzatori utili in reattori a letto fisso.

In tutti i casi considerati l'ultima fase di calcinazione può essere effettuata prima o dopo l'estrusione.

Nel caso in cui nello stadio (a) degli schemi sopra riportati sia stato aggiunto un ossido adatto ad essere utilizzato come legante, o un precursore di detto ossido o un precursore di acido e ossido, la miscela risultante allo stadio (e) può essere direttamente alimentata all'estrusore anche senza ulteriore aggiunta di legante.

Anche nel caso in cui nello stadio (a) si sia ottenuta la precipitazione dei reattivi di preparazione della zeolite non trasformati in fase cristallina, la miscela risultante allo stadio (e) può essere direttamente alimentata all'estrusore anche senza ulteriore aggiunta di legante.

#### Esempio 1 (Preparazione di zeolite beta)

A 2.4 kg di acqua demineralizzata vengono aggiunti 4.4 kg di tetraetilammonio idrossido al 40% in peso, in soluzione acquosa. Quindi si addizionano 0.24 kg di sodio alluminato al 56% in peso di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mantenendo sotto agitazione fino all'ottenimento di una soluzione limpida. A questa vengono aggiunti 6.0 kg di silice colloidale Ludox HS 40 al 40% di  $\text{SiO}_2$ . Si ottiene così una sospensione omogenea che viene caricata in una autoclave di acciaio AISI 316 munita di agitatore a ancora. Il gel viene posto a cristallizzare in condizioni idrotermali a  $180^\circ\text{C}$  per 30 ore. L'autoclave viene raffreddata e la sospensione di cristalli di zeolite in acque madri scaricata per il successivo stadio di processamento.

#### Esempio 2

1 kg di sospensione ottenuta dall'esempio precedente viene trattata con ca. 300 g di acido acetico 3N. L'aggiunta dell'acido va fatta sotto agitazione, suddividendo l'acido in alcune aliquote e lasciando trascorrere qualche minuto tra l'addizione delle varie porzioni. Il pH risulta essere di circa 5. A questo punto si ottiene una sospensione piuttosto densa alla quale si aggiungono 7 litri di acqua demineralizzata. Sospendendo l'agitazione si nota che in pochi minuti tutto il solido

---

M

sedimenta, lasciando il liquido surnatante limpido, e può essere agevolmente separato per filtrazione.

Il solido così ottenuto viene analizzato con tecnica XRD, risultando costituito di zeolite beta.

#### Esempio 3

I cristalli di zeolite beta isolati mediante filtrazione come descritto nell'esempio 2 vengono ridispersi in una soluzione di acqua demineralizzata e acetato di ammonio, secondo quanto riportato nell'arte nota. Si lascia a contatto e sotto agitazione, a temperatura ambiente, la zeolite beta con una di queste soluzioni per ca. 3 ore, quindi si manda il tutto alla filtrazione, su di un comune filtro piano con tela filtrante e sotto pressione di azoto. Il pannello viene lavato con acqua.

Il pannello umido ottenuto è costituito dalla zeolite beta in forma ammonica.

Per pervenire alla zeolite in forma acida si essicca il solido a 150°C, quindi lo si calcina a 550°C per 5 ore in aria.

L'analisi chimica sulla zeolite calcinata ha dato i seguenti risultati: Al 2,68%; Na 100 ppm; rapporto molare Al/Na 228.

#### Esempio 4

I cristalli di zeolite beta isolati come descritto nell'esempio 2 vengono calcinati prima di essere

my

scambiati con una soluzione di acetato di ammonio, filtrati, lavati e ricalcinati come descritto nell'esempio 3. In questo caso l'analisi chimica eseguita sul campione finale zeolitico in forma acida ha dato il seguente risultato: Al 2,57%; Na 106 ppm; rapporto molare Al/Na 206.

Confrontando i risultati degli esempi 3 e 4 si vede che è possibile scambiare il sodio con  $H^+$  o  $NH_4^+$  senza che prima il templante sia eliminato per calcinazione.

#### Esempio 5 - Comparativo

1 Kg di sospensione di zeolite nelle acque madri ottenuta nell'esempio 1 viene processata secondo la procedura tradizionale, cioè mediante separazioni solido-liquido condotte per filtrazione.

La filtrazione risulta almeno 5 volte più lenta rispetto alla filtrazione realizzata nell'esempio 2 dopo trattamento acido.

La zeolite viene lavata con acqua demineralizzata fino a quando le acque di lavaggio hanno pH 9. A questo punto essa viene seccata a  $150^{\circ}C$  e calcinata per 5 ore in aria a  $550^{\circ}C$ . Il solido è quindi sottoposto a doppio scambio con acetato di ammonio in soluzione acquosa (secondo le modalità dell'arte nota), con separazione mediante filtrazione e lavaggio con acqua.

---



M


Il campione viene quindi seccato in stufa a 150°C e calcinato per 5 ore a 550°C in aria. Si ottiene così la zeolite beta in forma acida. L'analisi chimica elementare su questo ultimo campione ha dato i seguenti risultati: Al 2,51%; Na 98 ppm; rapporto molare Al/Na 218.

Confrontando i risultati ottenuti negli esempi 3, 4 in accordo con l'invenzione e 5 comparativo, relativamente alla quantità di sodio residuo, si deduce che la qualità dei campioni ottenuti è equivalente, ma la procedura della presente invenzione permette di operare in modo più semplice e rapido, infatti sono minori sia i passaggi che i tempi di filtrazione.

#### Esempio 6 ( Preparazione zeolite ZSM-12)

A 100 grammi di acqua demineralizzata vengono aggiunti 185 g di tetraetilammonio idrossido al 40% in peso, in soluzione acquosa. Quindi si addizionano 4 g di sodio alluminato al 56% in peso di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La soluzione limpida così ottenuta viene versata, sotto agitazione, in 500 grammi di silice colloidale Ludox HS 40. Dopo breve agitazione, si perviene ad un gel limpido e omogeneo che viene versato in una autoclave di acciaio AISI316, munita di agitatore ad ancora. Il gel viene posto a cristallizzare in condizioni idrotermali a 160°C per 60 ore.

---



A questo punto l'autoclave viene raffreddata. La sospensione ottenuta si presenta omogenea, di aspetto lattescente.

#### Esempio 7 (comparativo)

100 g di sospensione dell'esempio 6 vengono filtrati. Il solido scaricato viene lavato per ridispersione in acqua, ricentrifugato, essiccato e calcinato a 550°C. All'analisi di diffrazione ai raggi X il solido ottenuto risulta costituito da ZSM-12 pura. All'analisi TEM la zeolite presenta agglomerati cristallini sferici di dimensione 0.1-0.3  $\mu\text{m}$ .

L'analisi chimica fornisce un rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  = 94 e  $\text{Na}/\text{Al}$  = 0.79. I parametri di trattamento e i risultati ottenuti sono riportati in tabella 1.

#### Esempio 8

100 g di sospensione di cristallizzazione dell'esempio 6 viene trattata con acido acetico, come descritto nell'esempio 2, ottenendo un pH di circa 5, e viene quindi sottoposta a filtrazione per separare il solido che viene quindi essiccato e calcinato. Il campione ottenuto è caratterizzato dalla seguente composizione molare:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  = 97 e  $\text{Na}/\text{Al}$  = 0.4, evidenziando quindi la rimozione di circa il 50% del sodio presente come controione nella zeolite. I parametri di

---

msy

trattamento e i risultati ottenuti sono riportati in tabella 1.

#### Esempio 9

L'esempio 8 viene ripetuto utilizzando nitrato di alluminio, che per idrolisi darà luogo contemporaneamente alla formazione di alluminati e di acido nitrico.

La prova viene realizzata utilizzando una quantità di  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  pari a 27 g. I parametri di trattamento e i risultati ottenuti sono riportati in tabella 1.

#### Esempio 10

L'esempio 10 viene ripetuto con una quantità di  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  pari a 14 g.

Nella tabella 1 seguente vengono riassunte le prove effettuate. Sono indicati i composti acidi addizionati allo slurry, il suo pH finale e il tempo necessario per la sua filtrazione. Come confronto viene riportato il tempo necessario alla filtrazione della sospensione di cristallizzazione ottenuta nell'esempio 6 e non sottoposto al trattamento acido in accordo con la presente invenzione.

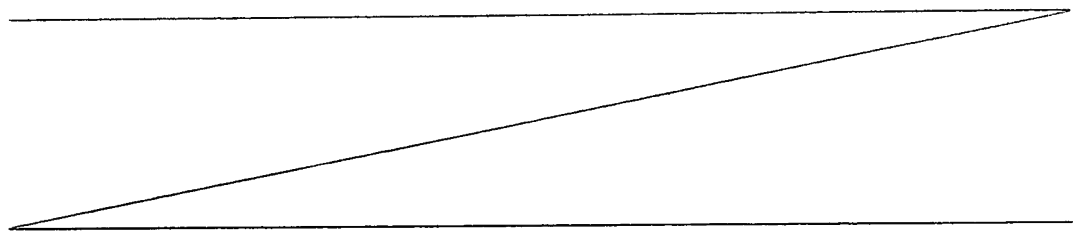




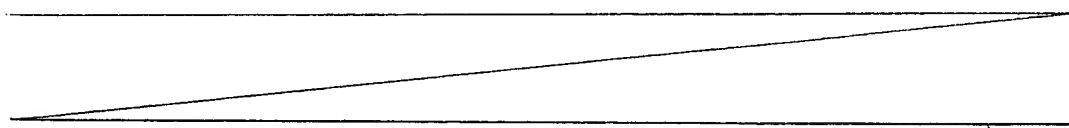
Tabella 1


ESEMPI	Acido	pH	Tempo di filtrazione (min)	% solido*
7	-	12.1	30	100
8	CH <sub>3</sub> COOH	4.9	5	104
9	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.1	13	117
10	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6.0	3	111

\* normalizzata rispetto al solido ottenuto per centrifugazione

Dai risultati riportati in tabella appare evidente che l'acido, o il precursore dell'acido, aggiunti alla sospensione dei cristalli di zeolite nelle acque madri di cristallizzazione favorisce la separazione solido-liquido e permette il recupero dei cristalli per filtrazione in tempi molto più rapidi.

Questo metodo inoltre è ben compatibile con un successivo processo di formatura: infatti rende sfruttabile come leganti la silice che non ha reagito durante il processo di cristallizzazione della zeolite ( es.8 ), e l'allumina derivante dall'idrolisi del precursore dell'acido ( es.9 e 10 ).





## Rivendicazioni

1) Processo per separare cristalli di zeoliti da ambienti acquosi che li contengono in sospensione, che comprende:

(a) trattare questa sospensione con un acido fino ad un pH compreso tra 3 e 8;

(b) sottoporre la miscela risultante a filtrazione o decantazione per isolare i cristalli di zeolite.

2) Processo in accordo con la rivendicazione 1 per recuperare cristalli di zeolite in sospensione nelle acque madri di cristallizzazione che comprende:

(a) trattare questa sospensione con un acido fino ad un pH compreso tra 3 e 8;

(b) sottoporre la miscela risultante a filtrazione o decantazione per isolare i cristalli di zeolite.

3) Processo in accordo con la rivendicazione 1 o 2 per recuperare cristalli di zeolite in sospensione nelle acque madri di cristallizzazione contenenti reagenti di preparazione della zeolite non trasformati in fase cristallina durante il trattamento idrotermale di sintesi, che comprende:

(a) trattare questa sospensione con un acido fino ad un pH compreso tra 3 e 8;

(b) sottoporre la miscela risultante a filtrazione o decantazione per isolare i cristalli di zeolite, in miscela con ossidi derivanti da detti reagenti.

*MV*

4) Processo in accordo con una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni che comprende :

(a) trattare la sospensione con un acido e con un materiale scelto tra un clay, un ossido o un precursore di un ossido in grado di generare l'ossido per idrolisi;

(b) sottoporre la miscela risultante a filtrazione o decantazione per isolare i cristalli di zeolite in miscela con l'ossido.

5) Processo in accordo con una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni in cui l'acido viene aggiunto mediante un precursore in grado di generare per idrolisi contemporaneamente detto acido e il legante.

6) Processo in accordo con una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni in cui il pH è compreso tra 3 e 6.

7) Processo in accordo con una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui l'acido è scelto tra acido acetico, acido cloridrico, acido nitrico, acido formico, acido propionico e acido ossalico.

8) Processo in accordo con la rivendicazione 4 in cui l'ossido è scelto tra silice, silice-allumina, allumina.

9) Processo in accordo con la rivendicazione 4 in cui il precursore dell'ossido è scelto tra alluminio acetilacetato, alchilalluminati e/o alchilsilicati.

10) Processo in accordo con la rivendicazione 5 in cui il precursore che genera contemporaneamente acido e l'ossido

è scelto tra  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ , acido silicico, alogenuri di silicio o alluminio,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ .

11) Processo per preparare catalizzatori zeolitici in forma acida o ammoniacale che comprende:

(a) trattare con una soluzione acquosa di acido, fino ad un pH compreso tra 3 e 8, la sospensione di cristalli di zeolite nelle acque madri di cristallizzazione che li contengono;

(b) sottoporre la miscela risultante a decantazione o filtrazione per separare i cristalli di zeolite;

(c) essiccare;

(d) calcinare;

(e) eseguire uno scambio ionico in una soluzione acquosa contenente un acido o un sale d'ammonio;

(f) separare la zeolite mediante filtrazione o decantazione e sottoporla a lavaggio;

(g) essiccare;

(h) calcinare per rimuovere lo ione ammonio, nel caso in cui lo scambio sia stato condotto con un sale di ammonio e si voglia ottenere la forma acida.

12) Processo per preparare catalizzatori zeolitici in forma acida, dove la zeolite è caratterizzata da un sistema tridimensionale di pori larghi o ultralarghi, comprendente i seguenti stadi:

---

(a) trattare con un acido, fino ad un pH compreso tra 3 e 8, la sospensione di cristalli di zeolite nelle acque madri di cristallizzazione che li contengono;

(b) sottoporre la miscela risultante a decantazione o filtrazione per separare i cristalli di zeolite;

(c) scambiare la zeolite con una soluzione acquosa contenente un acido o un sale d'ammonio;

(d) separare la zeolite mediante filtrazione o decantazione;

(e) essiccare;

(f) calcinare per rimuovere il templante residuo e l'ione ammonio, nel caso in cui lo scambio sia stato condotto con un sale d'ammonio.

13) Processo in accordo con le rivendicazioni 11 o 12 in cui le acque madri di cristallizzazione contengono reagenti di preparazione della zeolite non trasformati in fase cristallina durante il trattamento idrotermale di sintesi.

14) Processo in accordo con le rivendicazioni 11 o 12 in cui nello stadio (a) viene aggiunto un materiale scelto tra un clay, un ossido o un precursore di ossido in grado di generare l'ossido per idrolisi.


15) Processo in accordo con le rivendicazioni 11 o 12 in cui nello stadio (a) l'acido viene aggiunto mediante un

---



precursore in grado di generare per idrolisi contemporaneamente detto acido e un ossido.

16) Processo per preparare catalizzatori zeolitici in forma di estrusi che comprende sottoporre ad estrusione, eventualmente in miscela con un legante, i catalizzatori zeolitici ottenuti con il processo in accordo con una qualsiasi delle rivendicazioni da 11 a 15.

Il Mandatario Dr.  GENNARI

21 DIC. 2000

12.

